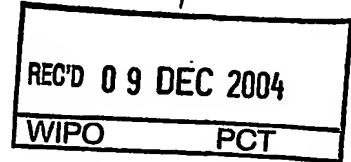


EP04 11994



**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 50 420.6
Anmeldetag: 28. Oktober 2003
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen/DE
Bezeichnung: Verwendung von Alkylenoxideinheiten enthaltenden
Copolymeren als belagsinhibierende Additive im
Klarspülgang des maschinellen Geschirrspülers
IPC: C 11 D 3/37

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 12. August 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wehner

Wehner

Patentansprüche

1. Verwendung von Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren, die

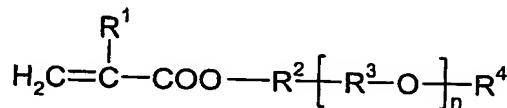
5 (a) 50 bis 93 mol-% Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der
Acrylsäure,
(b) 5 bis 30 mol-% Methacrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der
Methacrylsäure

10

und

(c) 2 bis 20 mol-% mindestens eines nichtionischen Monomers der Formel I

15



I

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

20 R^1 Wasserstoff oder Methyl;
 R^2 eine chemische Bindung oder unverzweigtes oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylen;
 R^3 gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkylenreste;
25 R^4 unverzweigtes oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl;
 n 3 bis 50,

statistisch oder blockweise einpolymerisiert enthalten, als belagsinhibierende Additive im Klarspülgang des maschinellen Geschirrspülers.

30 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren 65 bis 85 mol-% der Komponente (a), 10 bis 25 mol-% der Komponente (b) und 5 bis 15 mol-% der Komponente (c) einpolymerisiert enthalten.

35 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren 65 bis 75 mol-% der Komponente (a), 15 bis 25 mol-% der Komponente (b) und 5 bis 10 mol-% der Komponente (c) einpolymerisiert enthalten.

4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren als Komponente (c) ein nichtionisches Monomer der Formel I, in der

R^1 Methyl, R^2 eine chemische Bindung, R^3 C₂-C₃-Alkylen, R^4 C₁-C₂-Alkyl und n 5 bis 40 bedeuten, einpolymerisiert enthalten.

5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren als Komponente (c) ein nichtionisches Monomer der Formel I, in der R^1 Methyl, R^2 eine chemische Bindung, R^3 Ethylen, R^4 Methyl und n 10 bis 30 bedeuten, einpolymerisiert enthalten.
10. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren als Endgruppen -SO₃⁻ Na⁺ und/oder -SO₄⁻ Na⁺ enthalten.
15. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Copolymeren in Klarspülmitteln für maschinelle Geschirrspüler einsetzt.
20. 8. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Copolymeren in den Klarspülkern einer Reinigertablette für maschinelle Geschirrspüler einformuliert einsetzt.
9. Klarspülmittel für maschinelle Geschirrspüler, die Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als belagsinhibierenden Zusatz enthalten.
10. Reinigertabletten für maschinelle Geschirrspüler, die Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als belagsinhibierenden Zusatz in den Klarspülkern einformuliert enthalten.

Verwendung von Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren als belagsinhibierende Additive im Klarspülgang des maschinellen Geschirrspülers

Beschreibung

5

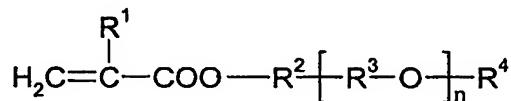
Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren, die

10 (a) 50 bis 93 mol-% Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Acrylsäure,

15 (b) 5 bis 30 mol-% Methacrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Methacrylsäure

15 und

20 (c) 2 bis 20 mol-% mindestens eines nichtionischen Monomers der Formel I



I

20

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

25 R¹ Wasserstoff oder Methyl;

R² eine chemische Bindung oder unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₆-Alkylen;

R³ gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C₂-C₄-Alkylenreste;

R⁴ unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl;

n 3 bis 50,

30

statistisch oder blockweise einpolymerisiert enthalten, als belagsinhibierende Additive im Klarspülgang des maschinellen Geschirrspülers.

35 Außerdem betrifft die Erfindung Klarspülmittel für maschinelle Geschirrspüler, welche

diese Copolymeren als belagsinhibierenden Zusatz enthalten, sowie Reinigertabletten für maschinelle Geschirrspüler, welche die Copolymeren als belagsinhibierenden Zusatz in den Klarspülkern einformuliert enthalten.

40 Bei der maschinellen Geschirrspülreinigung soll das Spülgut in rückstandsfrei gereinigtem Zustand mit makellos glänzender Oberfläche anfallen. Das Spülgut soll dabei nicht

nur völlig von Speiseresten gereinigt sein sondern soll auch keine weißen Flecken aufweisen, die aufgrund der Anwesenheit von Kalk oder anderen anorganischen und organischen Salzen bei der Eintrocknung von Wassertropfen entstehen.

5 Aus diesem Grund setzt man schon seit längerem Klarspüler ein. Der Klarspüler wird dabei im Klarspülgang nach Durchlaufen des üblicherweise aus einem Vorspülgang und einem von Zwischenspülgängen unterbrochenen Hauptspülgang bestehenden Reinigungsprogramms automatisch aus einem Dosiertank in den Innenraum der Geschirrspülmaschine abgegeben und sorgt dafür, daß das Wasser während Klarspül-
10 und Trocknungsgang flächig und möglichst vollständig vom Spülgut abfließt und die Spülgutoberflächen am Ende des Spülprogramms rückstandslos und makellos glänzend sind.

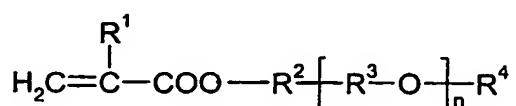
15 Bei den im Markt eingeführten sogenannten "2in1"-Reinigern sind Klarspültenside bereits in die Reinigerformulierung integriert, so daß das zusätzliche Dosieren eines Klarspülmittels unterbleiben kann.

20 Moderne maschinelle "3in1"-Reiniger vereinen die drei Funktionen des Reinigens, des Klarspüls und der Wasserenthärtung in einer einzigen Reinigerformulierung, so daß für den Verbraucher auch das Nachfüllen von Salz bei Wasserhärten von 1 bis 3 überflüssig wird. Zur Bindung der härtebildenden Calcium- und Magnesiumionen wird diesen Reinigern üblicherweise Natriumtripolyphosphat zugesetzt. Hieraus resultieren aber wiederum Calcium- und Magnesiumphosphatbeläge auf dem Spülgut.

25 Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, polymere Additive bereitzustellen, die sich bei der Anwendung im Klarspülgang des maschinellen Geschirrspülers durch ihre belagsinhibierende Wirkung auszeichnen.

30 Demgemäß wurde die Verwendung von Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren, die

(a) 50 bis 93 mol-% Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Acrylsäure,
35 (b) 5 bis 30 mol-% Methacrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Methacrylsäure und



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 5 R^1 Wasserstoff oder Methyl;
- 5 R^2 eine chemische Bindung oder unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkylen;
- 5 R^3 gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C_2 - C_4 -Alkylenreste;
- 10 R^4 unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl;
- 10 n 3 bis 50,

statistisch oder blockweise einpolymerisiert enthalten, als belagsinhibierende Additive im Klarspülgang des maschinellen Geschirrspülers gefunden.

- 15 Außerdem wurden Klarspülmittel für maschinelle Geschirrspüler gefunden, die diese Copolymeren als belagsinhibierenden Zusatz enthalten.

Weiterhin wurden Reinigertabletten für maschinelle Geschirrspüler gefunden, die diese Copolymeren als belagsinhibierenden Zusatz in den Klarspülkern einformuliert enthalten.

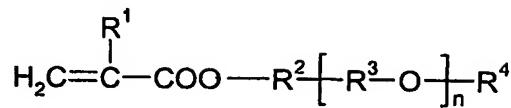
Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren werden in der älteren deutschen Patentanmeldung als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln beschrieben.

- 25 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren enthalten als einpolymerisierte Komponenten (a) und (b) Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und/oder wasserlösliche Salze dieser Säuren, insbesondere die Alkalimetallsalze, wie Kalium- und vor allem Natriumsalze, und Ammoniumsalze.

30 Der Anteil Acrylsäure (a) an den erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren beträgt 50 bis 93 mol-%, bevorzugt 65 bis 85 mol-% und besonders bevorzugt 65 bis 75 mol-%.

35 Methacrylsäure (b) ist in den erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren zu 5 bis 30 mol-%, vorzugsweise zu 10 bis 25 mol-% und vor allem zu 15 bis 25 mol-% enthalten.

Die Copolymeren enthalten als Komponente (c) nichtionische Monomere der Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 5 R^1 Wasserstoff oder bevorzugt Methyl;
- R^2 unverzweigtes oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkylen oder bevorzugt eine chemische Bindung;
- R^3 gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte $\text{C}_2\text{-}\text{C}_4$ -Alkylenreste, vor allem $\text{C}_2\text{-}\text{C}_3$ -Alkylenreste, insbesondere Ethylen;
- 10 R^4 unverzweigtes oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkyl, bevorzugt $\text{C}_1\text{-}\text{C}_2$ -Alkyl;
- n 3 bis 50, bevorzugt 5 bis 40, besonders bevorzugt 10 bis 30.

Als besonders geeignete Beispiele für die Monomere II seien genannt: Methoxypolyethylen glykol(meth)acrylat, Methoxypolypropylenglykol(meth)acrylat, Methoxypolybutylenglykol(meth)acrylat, Methoxypoly(propylenoxid-co-ethylenoxid)(meth)acrylat, Ethoxypolyethylenglykol(meth)acrylat, Ethoxypolypropylenglykol(meth)acrylat, Ethoxypolybutylenglykol(meth)acrylat und Ethoxypoly(propylenoxid-co-ethylenoxid)(meth)acrylat, wobei Methoxypolyethylenglykol(meth)acrylat und Methoxypolypropylenglykol(meth)-acrylat bevorzugt sind und Methoxypolyethylenglykolmethacrylat besonders bevorzugt ist.

Die Polyalkylen glykole enthalten dabei 3 bis 50, insbesondere 5 bis 40 und vor allem 10 bis 30 Alkylenoxideinheiten.

Der Anteil der nichtionischen Monomere (c) an den erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren beträgt 2 bis 20 mol-%, vorzugsweise 5 bis 15 mol-% und vor allem 5 bis 10 mol-%.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren haben in der Regel ein mittleres Molekulargewicht M_w von 3 000 bis 50 000, bevorzugt von 10 000 bis 30 000 und besonders bevorzugt von 15 000 bis 25 000.

Der K-Wert der Copolymeren liegt üblicherweise bei 15 bis 40, insbesondere bei 20 bis 35, vor allem bei 27 bis 30 (gemessen in 1 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 25°C, nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, S. 58-64 und 71-74 (1932)).

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren können durch radikalische Polymerisation der Monomere hergestellt werden. Dabei kann nach allen bekannten radikalischen Polymerisationsverfahren gearbeitet werden. Neben der Polymerisation in

Substanz sind insbesondere die Verfahren der Lösungspolymerisation und der Emulsionspolymerisation zu nennen, wobei die Lösungspolymerisation bevorzugt ist.

Die Polymerisation wird vorzugsweise in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Sie

5 kann jedoch auch in alkoholischen Lösungsmitteln, insbesondere C₁-C₄-Alkoholen, wie Methanol, Ethanol und Isopropanol, oder Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser vorgenommen werden.

Als Polymerisationsinitiatoren eignen sich sowohl thermisch als auch photochemisch

10 (Photoinitiatoren) zerfallende und dabei Radikale bildende Verbindungen.

Unter den thermisch aktivierbaren Polymerisationsinitiatoren sind Initiatoren mit einer Zerfallstemperatur im Bereich von 20 bis 180°C, insbesondere von 50 bis 90°C, bevorzugt. Beispiele für geeignete thermische Initiatoren sind anorganische Peroxoverbindungen, wie Peroxodisulfate (Ammonium- und vorzugsweise Natriumperoxodisulfat),

Peroxosulfate, Percarbonate und Wasserstoffperoxid; organische Peroxoverbindungen, wie Diacetylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Diamylperoxid, Dioctanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(o-toloyl)peroxid, Succinylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und Diisopropylperoxidicarbamat; Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und Azobis(2-amidopropan)dihydrochlorid.

25 Diese Initiatoren können in Kombination mit reduzierenden Verbindungen als Starter/Regler-Systeme zum Einsatz kommen. Als Beispiele für derartige reduzierende Verbindungen seien phosphorhaltige Verbindungen, wie phosphorige Säure, Hypophosphite und Phosphinate, schwefelhaltige Verbindungen, wie Natriumhydrogensulfit, Natriumsulfit und Natriumformaldehydsulfoxilat, sowie Hydrazin genannt.

30 Beispiele für geeignete Photoinitiatoren sind Benzophenon, Acetophenon, Benzoinether, Benzyldialkylketone und deren Derivate.

35 Vorzugsweise werden thermische Initiatoren eingesetzt, wobei anorganische Peroxoverbindungen, insbesondere Natriumperoxodisulfat (Natriumpersulfat), bevorzugt sind.

Besonders vorteilhaft kommen die Peroxoverbindungen in Kombination mit schwefelhaltigen Reduktionsmitteln, insbesondere Natriumhydrogensulfit, als Redoxinitiator-System zum Einsatz. Bei Verwendung dieses Starter/Regler-Systems werden Copolymeren erhalten, die als Endgruppen -SO₃⁻ Na⁺ und/oder -SO₄⁻ Na⁺ enthalten und sich

40 durch besondere belagsinhibierende Wirkung auszeichnen.

Alternativ können auch phosphorhaltige Starter/Regler-Systeme verwendet werden, z.B. Hypophosphite/Phosphinate.

Die Mengen Photoinitiator bzw. Starter/Regler-System sind auf die jeweils verwendeten Substanzen abzustimmen. Wird beispielsweise das bevorzugte System Peroxodisulfat/Hydrogensulfit verwendet, so werden üblicherweise 2 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-%, Peroxodisulfat und in der Regel 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, Hydrogensulfit, jeweils bezogen auf die Monomere (a), (b) und (c), eingesetzt.

Gewünschtenfalls können auch Polymerisationsregler zum Einsatz kommen. Geeignet sind die dem Fachmann bekannten Verbindungen, z.B. Schwefelverbindungen, wie Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure und Dodecylmercaptan. Wenn Polymerisationsregler verwendet werden, beträgt ihre Einsatzmenge in der Regel 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Monomere (a), (b) und (c).

Die Polymerisationstemperatur liegt in der Regel bei 30 bis 200°C, bevorzugt bei 50 bis 150°C und besonders bevorzugt bei 80 bis 120°C.

Die Polymerisation kann unter atmosphärischem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird sie jedoch in geschlossenem System unter dem sich entwickelnden Eigendruck vorgenommen.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren können die Monomere (a), (b) und (c) als solche eingesetzt werden, es können jedoch auch Reaktionsmischungen zum Einsatz kommen, die bei der Herstellung der Monomere (c) anfallen. So kann beispielsweise anstelle von Methoxypolyethylenglykolmethacrylat das bei der Veresterung von Polyethylenglykolmonomethylmethylether mit einem Überschuss

Methacrylsäure anfallende Monomergemisch verwendet werden. Vorteilhaft kann die Veresterung auch *in situ* im Polymerisationsgemisch durchgeführt werden, indem (1) Acrylsäure, (2) ein Gemisch von Methacrylsäure und Polyethylenglykolmonomethylmethylether und (3) Radikalstarter parallel zusammengegeben werden. Gegebenenfalls kann dabei ein für die Veresterung notwendiger Katalysator, wie Methansulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure, zusätzlich eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren können auch durch polymeranaloge Reaktion, z.B. durch Umsetzung eines Acrylsäure/Methacrylsäure-Copolymers mit Polyalkylenglykolmonoalkylether, hergestellt werden. Bevorzugt ist jedoch die radikalische Copolymerisation der Monomere.

Wenn für die Anwendung gewünscht, können die bei der Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden carbonsäuregruppenhaltigen Copolymeren anfallenden wässrigen Lösungen durch Zugabe von Base, insbesondere von Natronlauge, neutralisiert oder teilneutralisiert, d.h. auf einen pH-Wert im Bereich von 4 - 8, vorzugsweise 4,5 - 5 7,5, eingestellt, werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymeren zeichnen sich durch ihre hervorragende belagsinhibierende Wirkung beim Einsatz im Klarspülgang des maschinellen Geschirrspülers aus.

10 Sie wirken dabei sowohl gegenüber anorganischen als auch organischen Belägen inhibierend. Insbesondere seien Beläge, die von den durch den "Carry-Over-Effect" in den Klarspülgang verschleppten Bestandteile der Reinigerformulierung hervorgerufen werden, wie Beläge von Calcium- und Magnesiumphosphat, Calcium- und Magnesiumsilikat und Calcium- und Magnesiumphosphonat, und Beläge, die aus den 15 Schmutzbestandteilen der Spülflotte stammen, wie Fett-, Eiweiß- und Stärkebeläge, genannt. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren verbessern durch ihre belagsinhibierende Wirkung das Reinigungsergebnis nachhaltig. Zusätzlich begünstigen sie bereits in geringen Konzentrationen das Ablaufen des Wassers vom Spülgut, 20 so daß der Anteil an Klarspültensiden im Geschirrspülmittel reduziert werden kann. Dementsprechend werden besonders klare Gläser und hochglänzende Metallbesteckteile erhalten, insbesondere auch dann, wenn der Geschirrspüler ohne Regeneriersalz zur Wasserenthärtung betrieben wird.

25 Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymeren können direkt in Form der bei der Herstellung anfallenden wässrigen Lösungen sowie auch in getrockneter, z.B. durch Sprühtrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung erhalten Form zum Einsatz kommen.

30 Die erfindungsgemäß Copolymeren können vorteilhaft insbesondere folgendermaßen zur Anwendung kommen:

- Gelöst in einer Klarspülmittelformulierung, die in der Geschirrspülmaschine zu Beginn des Klarspülgangs automatisch dosiert wird.
- Formuliert in den Klarspülkern einer Geschirrspülmittablette, aus dem sie gezielt im Klarspülgang freigesetzt werden.
- Als nach einem der oben beschriebenen Verfahren erhalten Feststoff, der zusätzlich mit einer unter den Klarspülbedingungen (Temperatur, pH-Wert, Restkonzentration an Reinigungsmittelkomponenten im Klarspülgang) löslichen Be-

schichtung versehen ist oder in eine unter diesen Bedingungen lösliche Matrix eingebaut ist, zusammen mit dem Reinigungsmittel in die Maschine eingebracht und erst im Klarspülgang freigesetzt wird.

5 Als Beschichtungsmaterial eignet sich hierfür z.B. durch unvollständige Hydrolyse von Polyvinylacetat hergestellter Polyvinylalkohol (Hydrolysegrad von in der Regel 88 bis 98%, bevorzugt 89 bis 95%, besonders bevorzugt 91 bis 92%).

10 Als Matrixmaterial sind beispielsweise Gelatine, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Cellulose und deren Derivate, Stärke und deren Derivate und Mischungen dieser Materialien geeignet.

Verwendung von Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren als belagsinhibierende Additive im Klarspülgang des maschinellen Geschirrspülers

Zusammenfassung

5

Verwendung von Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren, die

(a) 50 bis 93 mol-% Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Acrylsäure,

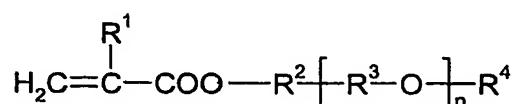
10

(b) 5 bis 30 mol-% Methacrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Methacrylsäure

und

15

(c) 2 bis 20 mol-% mindestens eines nichtionischen Monomers der Formel I



20

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R^1 Wasserstoff oder Methyl;

R^2 eine chemische Bindung oder unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₆-Alkylen;

R^3 gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C₂-C₄-Alkylenreste;

R^4 unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl;

n 3 bis 50,

25

30 statistisch oder blockweise einpolymerisiert enthalten, als belagsinhibierende Additive im Klarspülgang des maschinellen Geschirrspülers.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.